

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251417

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

| (51) Int.Cl. <sup>9</sup>   | 識別記号  | F I                |
|-----------------------------|-------|--------------------|
| C 0 8 J 5/18                | C E S | C 0 8 J 5/18 C E S |
| B 6 5 D 30/02               |       | B 6 5 D 30/02      |
| C 0 8 L 23/04               |       | C 0 8 L 23/04      |
| 23/10                       |       | 23/10              |
| // B 6 5 D 77/06            |       | B 6 5 D 77/06 F    |
| 審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁) |       |                    |

(21) 出願番号 特願平9-53277

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月7日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 稲垣 泰博

愛知県知多郡東浦町緒川市右原2-2 積

水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 バッグインボックス用シーラントフィルムおよび袋

(57) 【要約】

【課題】耐ピンホール性や耐衝撃性を保ちながら加工適性やシール性が良好でしかも耐熱性に優れホット充填に好適であり、かつ適度なコシや滑り性を持ったB I B用シーラントフィルム、およびこのフィルムを用いて得られるB I B用袋を提供する。

【解決手段】 密度0.900~0.925 g/c m<sup>3</sup>、メルトインデックス0.1~4.5の範囲にある直鎖状低密度ポリエチレン30~90重量%と、ポリプロピレン系軟質樹脂10~70重量%とからなるフィルムである。その少なくとも片面すなわち内容物と接触する面は、十点平均粗さで5μm以上の凹凸面になされている。このバッグインボックス用シーラントフィルムを用いてバックインボックス用袋が作製される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度0.900～0.925 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス0.1～4.5の範囲にある直鎖状低密度ポリエチレン30～90重量%と、ポリプロピレン系軟質樹脂10～70重量%とからなるフィルムであって、少なくとも内容物と接触する面が、十点平均粗さで5μm以上の凹凸面になされている、バッグインボックス用シーラントフィルム。

【請求項2】 請求項1記載のフィルムを用いて作製した、バックインボックス用袋。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、バッグインボックス用の袋の製作に特に適したシーラントフィルムに関し、さらに、このフィルムを用いて得られるバッグインボックス用袋に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、液体包装の分野では、重くて取り扱いに不便である上に使用後に嵩ばる缶やビンに代わって、使用後焼却が可能で折り畳むこともできて置き場所を取らない、プラスチックフィルムを用いた軟包装材料が普及しており、輸液バックなどの医療製品にまで及んでいる。

【0003】このような軟包装材料は、缶やビンに比べて軽い上に、包装コストや物流コストを低減できる点からもメリットが大きく、同材料への切り替えが益々進む傾向がある。

【0004】液体軟包装材は、一般に熱シール可能なシーラントフィルムとポリアミド延伸フィルム等とをラミネート加工により複合化し、このラミネートフィルムを製袋して包装袋としたものである。しかし、数リットルを超えるような大量液体の包装となると、袋のみでは耐えきれないため、バッグインボックス（以下BIBと略記する）と呼ばれる包装形態が採用されている。ここで、BIBとは、注ぎ口を取付けた袋を段ボール箱などに収納し、この袋に液体を充填し、使用、流通に耐えるよう設計された複合容器をいう。

【0005】BIB用の袋には、真空成形、中空成形などによる成形タイプと、フィルムを熱シールして製袋するフィルムタイプとがある。そして被包装物はほとんどの場合液体であるため、これが破袋時に他の包装物を汚さないよう袋は幾重かの複袋となっている。

【0006】BIBの袋に用いられるフィルムとしては、流通時の衝撃や繰り返し負荷が加わった際にピンホールが発生しにくいこと（耐ピンホール性）、流通時の他、梱包時や使用時の衝撃によるフィルムの破れが起こりにくいこと（耐衝撃性）が要求される。また、製袋加工や注ぎ口を取り付ける工程が必要なことから適度な剛性（柔軟性）や熱シールができること（加工適性）が求められる。

【0007】このような包装の要求に対し、従来は、柔軟で耐ピンホール性の良いエチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略記する）が使用されていたが、液体食品用BIBの普及が進むにつれて、EVA臭気のないポリエチレン、特に高強度である直鎖状低密度ポリエチレン（以下LLDPEと略記する）を用いたフィルムが開発されつつある。しかし、LLDPEのみでは耐ピンホール性、耐衝撃性、柔軟性、加工適性などの諸要求を同時に満たすことが困難であるため、EVAとポリエチレンを共押出して、柔軟性を改良したフィルムを得たり（特開昭59-64357号公報参照）、使用するLLDPEにさらに低密度のLLDPEやエチレン-α-オレフィン共重合ゴムをブレンドした層を中間に設けたりして対応していた（特開平4-163041号公報参照）。また、LLDPE樹脂単独からなるフィルムの例としては、気相・低圧法で重合された密度0.910 g/cm<sup>3</sup>以下のLLDPE樹脂からなるフィルムの両面にエンボス加工が施されたBIB用フィルムが知られている（特開平2-19276号公報参照）。

【0008】近年、食品包装分野では、被包装物の殺菌や、充填時の効率向上を目的として充填物の粘度を低下させるため被包装物を加熱しながら充填する「ホット充填」と呼ばれる充填方法や、包装材料そのものや被包装物のボイル殺菌が頻繁に行われるようになって来ている。この場合、特開昭59-64375号公報記載のフィルムに代表されるような従来のEVAフィルムでは、耐熱収縮性が不足し、内容物が冷却していくにつれ袋にシワが発生するなどの問題があった。このように耐熱性に難点のある包材では、袋が熱により白化するなどといった問題も発生した。

【0009】また、特開平4-163041号公報記載のフィルムのように、密度が低いLLDPEにエチレン-α-オレフィン共重合ゴムをブレンドしたフィルムでは、袋の内面同士が融着するなどのため、抗ブロッキング剤の添加が余儀なくされていた。抗ブロッキング剤の添加は、フィルムの耐衝撃性や耐ピンホール性の低下を招き、望ましくない。

【0010】特開平2-19276号公報記載のフィルムは、衝撃強度を保つため使用せざるを得ない密度0.910 g/cm<sup>3</sup>以下のLLDPE樹脂からなるフィルムの両表面に深さ10～25μmのエンボス加工を施すことにより、フィルム表面のブロッキングを防いだものである。しかし、このフィルムは低密度LLDPEのため耐熱性に難点があり、また両面に加工が施されているため、ラミネート加工時の接着剤の塗布にバラツキが起きやすい等、シーラント材としては使用に制限があった。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術では、上記のように、耐ピンホール性や耐衝撃性を保ちながら加工適性やシール性を満足させようとする場合、密度が低い

LLDPEやEVAフィルムを使用するが、このような樹脂フィルムでは、上記諸特性を満足させると同時に耐熱性をも満足させることは極めて困難であった。

【0012】本発明の目的は、耐ピンホール性や耐衝撃性を保ちながら加工適性やシール性が良好でしかも耐熱性に優れホット充填に好適であり、かつ適度なコシや滑り性を持ったBIB用シーラントフィルム、およびこのフィルムを用いて得られるBIB用袋を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、密度0.900～0.925 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス0.1～4.5の範囲にある直鎖状低密度ポリエチレン30～90重量%と、ポリプロピレン系軟質樹脂10～70重量%とからなるフィルムであって、少なくとも内容物と接触する面が、十点平均粗さで5μm以上の凹凸面になされている、BIB用シーラントフィルムである。

【0014】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載のフィルムを用いて作製した、バックインボックス用袋である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明で用いるLLDPEは、密度0.900～0.925 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.905～0.915 g/cm<sup>3</sup>を有し、メルトインデックス（以下MIと略記する、単位はg/10分）が0.1～4.5、好ましくは0.6～3.5の範囲にあるものである。

【0016】LLDPEの密度が上記範囲を下回った場合、フィルムの耐熱性が不十分となることがあり、逆に上回った場合、フィルムの耐ピンホール性が劣ってしまう恐れがある。また、LLDPEのMIが上記範囲を上回った場合、所望の耐衝撃性が発現しないことがある。

【0017】本発明に使用するLLDPE樹脂の製造法は特に限定されないが、共重合されるモノマーの炭素数が多いLLDPE樹脂の方が大きな強度を有するため、溶液法が好ましい。

【0018】また、本発明に使用するLLDPE樹脂を製造する際の重合触媒は特に限定されず、たとえば一般に用いられるチーグラー・ナッタ系の触媒や、遷移金属に有機分子を配位させたメタロセン触媒が用いられる。

【0019】他方、上記LLDPEにブレンドするポリプロピレン系軟質樹脂（以下PP系軟質樹脂と略記する）の重量平均分子量は8万～50万、好ましくは15万～35万の範囲にある。この値が8万を下回ると、得られるフィルムの耐衝撃性が不十分となることがあり、また50万を超えると得られるフィルムの柔軟性が損われ、耐折れ性や耐ピンホール性が劣る場合がある。

【0020】また、上記PP系軟質樹脂のクロス分別法による各温度範囲での溶出量は、PP系軟質樹脂の全重

量に対して、10℃以下で45～80重量%、10℃超～70℃で5～45重量%、70℃超～95℃で0～20重量%、95℃超～125℃で5～35重量%である。特に10℃以下の溶出量が45重量%未満になると、得られるフィルムは柔軟性に欠け、耐折れ性や耐ピンホール性が低下し、また80重量%を超えるとフィルムが非常に柔軟となり、加工適性に欠ける恐れがある。

【0021】本発明で使用されるPP系軟質樹脂において、重量平均分子量やクロス分別法の各温度の溶出量が上記範囲内にあることは、柔軟性、耐熱性、耐ピンホール性等に優れたフィルムを得る上で重要である。

【0022】PP系軟質樹脂を特定するための指標として採用されているクロス分別法は、以下に示すとおりである。

【0023】まず、PP系軟質樹脂を140℃あるいはPP系軟質樹脂が完全に溶解する温度のオージクロロベンゼンに溶解し、次いで、この溶液を一定速度で冷却し、予め用意しておいた不活性担体の表面に薄いポリマー層を生成させる。この時、PP系軟質樹脂成分は、結晶性の高い順、および分子量の大きい順にポリマー層として生成する。

【0024】次に、温度を連続的または段階的に上昇させ、順次溶出した成分の濃度を検出して、成分分布（結晶性分布）を測定する。これは温度上昇溶離分別（Temperature Rising Elution Fractionation ; TREF）と呼ばれる方法である。同時に、順次溶出した成分を高温型GPC（Size Exclusion Chromatograph ; SEC）により分析して、分子量と分子量分布を測定する。本発明では、上述した温度上昇溶離分別部分と高温型GPC部分の両者をシステムとして備えているクロス分別クロマトグラフ装置（三菱化学社製CFC-T150A型）を使用して測定を行った。

【0025】本発明において用いられるPP系軟質樹脂は、例えば、以下に示すような多段重合法によって製造される。

【0026】まず第1段階として、チタン化合物触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分の存在下にプロピレンモノマーを単独重合させ、もしくは、プロピレンモノマーとエチレンモノマーまたはα-オレフィンモノマーとを共重合させ、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-α-オレフィン共重合体等のチタン含有ポリオレフィンを得る。α-オレフィンモノマーとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン等が用いられる。特に、1-ブテンが好適に用いられる。

【0027】ついで第2段階として、上記チタン化合物触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分、上記単独重合体または共重合体を製造した後の反応液に、プロピレンモノマー、エチレンモノマーおよび/またはα

ーオレフィンモノマーを加えて上記チタン含有ポリオレフィンと共重合させることにより、PP系軟質樹脂が得られる。このとき第2段階における添加成分は、1段で加えられても2段で加えられてもよい。すなわちこの重合反応は全体として3段以上の多段重合であってもよい。

【0028】このようなPP系軟質樹脂に前記LLDPEを混合し、得られた混合物をフィルムとする。この混合比は、重量で、LLDPE：PP系軟質樹脂＝30～90：10～70、好ましくは50～80：20～50である。PP系軟質樹脂の混合割合が小さすぎるとフィルム柔軟性が不足し、多すぎるとヒートシール強度が発現しにくくなり、加工適性が低下することがある。

【0029】上記フィルムの製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、インフレーション押出成形法やTダイ押出成形法などの通常のプラスチックフィルム成形法が適用できる。また、上記フィルムは単層で製袋に使用するほかに、同フィルムを複数枚積層しこの積層フィルムを製袋に使用することができる。多層構成の場合も、全層中のPP系軟質樹脂の含有量は10～70重量％である。この含有量が70重量％を上回ると、十分なシール強度が発現しない場合がある。

【0030】本発明によるBIB用シーラントフィルムは、少なくとも内容物と接触する面が、十点平均粗さ(Rz)で5μm以上の凹凸面になされているものである。この十点平均粗さが5μmを下回ると、十分な滑り性や抗ブロッキング性が発現しない。ただし、十点平均粗さは15μm以下であることが好ましい。

【0031】このような凹凸加工をフィルム表面に施すには、所要の表面粗さを有するエンボスロールを用いて表面加工を行うのが好ましい。例えば、Tダイ成形の場合、十点平均粗さが5μm以上のエンボスロールをTダイ成形機の最初の冷却ロールに取り付け、ダイスから押し出されて来たフィルムの表面をエンボスロールで凹凸加工する。インフレーション成形の場合は、引取ロールにてフィルムを引取った後、フィルムを溶融しない程度に再加熱し、この加熱フィルムをエンボスロールで凹凸加工する。

【0032】本発明によるBIB用シーラントフィルムは同フィルムだけでBIB用の袋に製袋することもできるが、このフィルムを他の基材フィルムと積層して液体包装用の複合フィルムを得、この複合フィルムでBIB用の袋に製袋することもできる。この複合フィルムは、本発明によるBIB用シーラントフィルムの非エンボス加工面にコロナ処理などの表面処理を施し、この表面処理面にポリアミド樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂などの延伸フィルムのような基材フィルムを貼合せることによって製作される。この場合の貼合せ方法は、一般に行われているラミネート方法でよく、ドライラミネートや無溶剤ラミネートなどが例示される。

【0033】本発明によるシーラントフィルムは、上記のような凹凸面を形成することによって、スリップ剤やアンチブロッキング剤などの添加剤を加えなくても、十分な滑り性や抗ブロッキング性を示す。ただし、製膜の際、または予め原料樹脂に、一般に用いられているスリップ剤やアンチブロッキング剤や熱安定剤や紫外線吸収剤等の添加剤を、フィルムの性質を損わない範囲において適宜添加しても構わない。

#### 【0034】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明は下記に限定されるものではない。

##### 実施例1

密度0.915g/cm<sup>3</sup>、190℃におけるMI1.0g/10分であるLLDPE①(出光石油化学社製、「モアテック0128N」)60重量%に、密度0.895g/cm<sup>3</sup>、230℃におけるメルトフローレート0.8g/10分であるPP系軟質樹脂(モンテルJP社製、「キャタロイKS081P」)40重量%を混合し、得られた樹脂混合物を、十点平均粗さが9.6μmのエンボスロールを取り付けたTダイ成形機にて、片面が凹凸面になされている厚味80μmのフィルムに製膜した。

【0035】この実施例で使用したPP系軟質樹脂は、クロス分別法による溶出量が、樹脂の全重量に対して、10℃以下で48重量%、10℃超～70℃で19重量%、70℃超～95℃で5重量%、95℃超～125℃で28重量%であるものであった。この樹脂の平均分子量は31万であった。

##### 【0036】実施例2

LLDPEとして、密度0.920g/cm<sup>3</sup>、190℃におけるMI2.0g/10分であるLLDPE②(出光石油化学社製、「モアテック0238CN」)60重量%を用いた点を除いて、実施例1と同様の操作で製膜をして、片面が凹凸面になされている厚味80μmのフィルムを得た。

##### 【0037】比較例1

実施例1に使用した樹脂混合物に、スリップ剤700ppmと抗ブロッキング剤5000ppmとを練り込んだマスターバッチを加え、得られた混合物をインフレーション法によりフィルムに製膜し、厚味80μmのフィルムを得た。ただし、エンボス加工は行わなかった。

##### 【0038】比較例2

樹脂混合物の代わりに、上記LLDPE①だけを用いた点を除いて、比較例1と同様の操作で製膜をして厚味80μmのフィルムを得た。

##### 【0039】比較例3

樹脂混合物の代わりに、上記LLDPE②だけを用いた点を除いて、比較例1と同様の操作で製膜をして厚味80μmのフィルムを得た。

##### 【0040】比較例4

樹脂混合物の代わりに、酢酸ビニル含量10%のEVAだけを用いた点を除いて、比較例1と同様の操作で製膜をして厚味80 $\mu$ mのフィルムを得た。

【0041】性能評価

実施例および比較例で得られたフィルムを対象とし、表1に示す項目について、性能評価の試験を行った。各試験の方法は下記の通りである。

【0042】十点平均粗さ：JIS B-0601の方法に従って測定した。

【0043】引張弾性率：15mm幅の短冊状のフィルムを用意し、これを間隔50mmの一对のチャックで挟み、500mm/分の速度で引張った時の応力から弾性率を求めた。

【0044】ダートインパクト強度：JIS K-7124の方法に従って測定した。

【0045】ブロッキング強度：重ね合わせた2枚の100cm<sup>2</sup>のフィルムに90℃の環境下で5kgの荷重を24時間かけた後、そのブロッキングの強度をASTM-D1893に従って測定した。また、手でフィルムを剥離し、その際のブロッキング感を下記の3段階で官能評価した。

【0046】

○：簡単に剥がれる、

△：ブロッキングしているが極わずかの力で剥がれる、

×：完全にブロッキングしている。

【0047】ゲルボフレックス：ASTM-F392に従って測定した。すなわち、A4サイズにカットしたフィルムを3000回屈曲し、発生したピンホール数を測定した。

【0048】ホットパック試験：まず200×200mmの2枚の方形のフィルムを重ね合わせて、凹凸面が内面になるようにして、3辺の周縁部をシールし、1辺の周縁部が開いた袋を製袋した。この袋に温度90℃の熱水約150mlを充填し、開口部をシールして、48時間室温にて放冷した後、目視観察によって袋のシワの有無および融着の有無を調べ、下記の3段階で評価した。

【0049】

○：変化なし、

△：軽い融着または軽いシワが発生、

×：融着またはシワが発生。

【0050】得られた試験結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

|                            | 単 位                | 実施例 1            | 実施例 2            | 比較例 1            | 比較例 2            | 比較例 3            | 比較例 4            | 測 定 法     |
|----------------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------|
| L L D P E ①                |                    | 60               | 0                | 60               | 100              | 0                | 0                |           |
| L L D P E ②                |                    | 0                | 60               | 0                | 0                | 100              | 0                |           |
| P P 系 軟 質 樹 脂              |                    | 40               | 40               | 40               | 0                | 0                | 0                |           |
| EVA (酢酸ビニル含量10%)           |                    | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 100              |           |
| スリッパ剤・抗ブロッキング剤             |                    | 無添加              | 無添加              | 添加               | 添加               | 添加               | 添加               |           |
| エンボス加工による凹凸                |                    | あり               | あり               | なし               | なし               | なし               | なし               |           |
| 表面粗さ (R <sub>z</sub> )     | μm                 | 7.4              | 7.2              | 4.3              | 3.3              | 3.5              | 2.5              | JIS-B0601 |
| 引 強 (長さ方向)                 | kg/cm <sup>2</sup> | 1174             | 1272             | 1243             | 2278             | 3285             | 1457             |           |
| 弾 性 率 (幅方向)                |                    | 1314             | 1339             | 1331             | 3278             | 4364             | 1574             |           |
| ダートインパクト強度                 | J                  | 17.4             | 15.8             | 9.6              | 6.5              | 4.7              | 7.5              | JIS-K7124 |
| ブロッキング強度                   | g/10mm             | 87               | 65               | 110              | 217              | 183              | 165              |           |
|                            | 官能評価               | ○                | ○                | △                | ×                | ×                | ×                |           |
| ゲルボフレックス<br>(3000回)<br>n=4 | 個<br>(ホール数)        | 0<br>0<br>0<br>1 | 0<br>0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>1<br>1 | 0<br>2<br>1<br>1 | 4<br>1<br>1<br>5 | 0<br>1<br>1<br>0 | ASTM-F392 |
| ホットバック試験                   | 外 観                | ○                | ○                | ○                | △                | ○                | ×                |           |

【0052】表1から明らかなように、実施例のフィルムはいずれも、引張弾性率から、EVAフィルム並の適度な柔軟性を示し加工適性に優れ、ダートインパクト強度試験から、フィルムの高い耐面衝撃性を有し、ブロッキング強度試験から、良好な抗ブロッキング性を示し、ゲルボフレックス試験から、耐ピンホール性に優れたものであることが認められ、よってBIBに適したフィルムであることがわかる。さらに、ホットバック試験から、このフィルムは特にホット充填に適したBIB用シーラントフィルムであることが認められる。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、非常に高い耐衝撃性と、良好な耐ピンホール性を有し、加工適性やシール性が良好でしかも耐熱性に優れホット充填に好適であるBIB用シーラントフィルムを提供することができる。

【0054】また、本発明によるフィルムは、抗ブロッキング剤やスリッパ剤を含まなくとも、良好な滑り性を有する。

【0055】以上のように、耐衝撃性や耐ピンホール性に優れ、かつ添加剤を含まなくとも抗ブロッキング性に優れたシーラントフィルムを得ることができる。